

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-68149

(P2001-68149A)

(43) 公開日 平成13年 3 月16日 (2001.3.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
H 0 1 M 10/36		H 0 1 M 10/36	A 5 H 0 0 3
4/02		4/02	A 5 H 0 1 4
4/58		4/58	5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-244040

(22) 出願日 平成11年 8 月30日 (1999.8.30)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田島羽殿町 6 番地

(72) 発明者 原 亨

京都府相楽郡精華町光台 3 丁目 5 番地 京セラ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 北原 暢之

京都府相楽郡精華町光台 3 丁目 5 番地 京セラ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 上村 俊彦

京都府相楽郡精華町光台 3 丁目 5 番地 京セラ株式会社中央研究所内

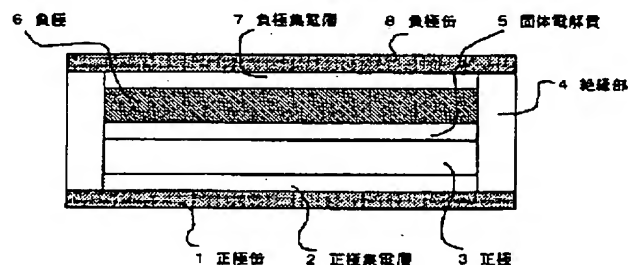
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 固体電解質や電極が膨脹収縮して固体電解質と電極との界面の接触が損なわれ、また固体電解質が微量の酸素や水分によって分解するという問題があった。

【解決手段】 活物質から成る正極と負極との間に固体電解質を挟持して外装パッケージ内に封入したリチウム二次電池において、前記固体電解質を Li_2MnO_3 、 Li_2TiO_3 、または $\alpha\text{-LiAlO}_2$ のうち少なくとも 1 種類の層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を含む焼結体で形成したことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 活物質から成る正極と負極との間に固体電解質を挟持して外装パッケージ内に封入したリチウム二次電池において、前記固体電解質を Li_2MnO_3 、 Li_2TiO_3 、または $\alpha\text{-LiAlO}_2$ のうち少なくとも1種類の岩塩型層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を含む焼結体で形成したことを特徴とする全固体リチウム二次電池。

【請求項2】 活物質から成る正極と負極との間に固体電解質を挟持して外装パッケージ内に封入したリチウム二次電池において、前記正極をスピネル型構造の $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($1.05 \leq x \leq 1.2$) または $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($1.0 \leq x \leq 1.2$, $0.4 \leq y < 0.6$) 焼結体で形成するとともに、前記負極をスピネル型構造の $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($1.25 \leq x \leq 1.40$) または $\text{Li}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($1.25 \leq x \leq 1.40$) 焼結体で形成したことを特徴とする全固体リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は全固体リチウム二次電池に関し、特に活物質から成る正極と負極との間に固体電解質を挟持して外装パッケージ内に封入する全固体リチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】近年のノートパソコンや携帯電話等の携帯用電子機器の高性能化と小型化にはめざましいものがあり、これら携帯機器に使用される電池では、より一層の高エネルギー密度化と小型化が要求されている。

【0003】このような要求に応えるものとして、リチウムイオンの脱挿入を利用したリチウム二次電池が盛んに研究されている。

【0004】しかしながら、従来のリチウム二次電池は非水電解液を使用していることから、電解液の漏液、あるいは活物質表面における電解液分解生成物の析出による内部抵抗の上昇といった問題がある。

【0005】このような問題を解決するために、電解液を一切使わない全固体リチウム二次電池の開発が検討されている。

【0006】例えば特開平6-111831号公報では、 MnO_2 またはアルカリ金属マンガ複合酸化物からなる正極の表面に、リチウム化合物を反応させて固体電解質の Li_2MnO_3 を生成させることが提唱されている。この方法によれば、正極と固体電解質の密着性が良いため、界面抵抗が低いという利点がある。

【0007】しかしながら、 Li_2MnO_3 自体は3V付近に充放電電位を有する活物質としても作用することから、正極の充放電反応を阻害する可能性があり、またその際にリチウムイオンの脱挿入による膨脹収縮もある

ことから、固体構造の破壊を生じる可能性があり、このままでは長期にわたって使用できる固体電解質とはなり得ない。

【0008】さらに、特開平6-111831号公報では、固体電解質を用いる場合には必須であるところの、充放電時に活物質が膨脹収縮することによって電極と固体電解質との界面における接触が失われる危険性を回避する方法については述べられていない。

【0009】また、特開平6-275314号公報では、正極として遷移金属酸化物を用いるとともに、固体電解質として酸化物系リチウムイオン伝導性固体電解質よりもバルクのイオン伝導度が高い硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質とからなるリチウム二次電池が提唱されている。

【0010】しかしながら、硫化物は微量の酸素や水分により分解して固体電解質としての働きを失うため、信頼性の高い電池を得られにくいという欠点がある。

【0011】本発明はこのような従来技術の問題点を鑑みてなされたものであり、固体電解質や電極が膨脹収縮して固体電解質と電極との界面の接触が損なわれ、また固体電解質が微量の酸素や水分によって分解するという従来の問題点を解消した全固体リチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1に係る全固体リチウム二次電池では、活物質から成る正極と負極との間に固体電解質を挟持して外装パッケージ内に封入したリチウム二次電池において、前記固体電解質を Li_2MnO_3 、 Li_2TiO_3 、または $\alpha\text{-LiAlO}_2$ のうち少なくとも1種類の岩塩型層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を含む焼結体で形成したことを特徴とする。

【0013】また、請求項2に係る全固体リチウム二次電池では、活物質から成る正極と負極との間に固体電解質を挟持して外装パッケージ内に封入したリチウム二次電池において、前記正極をスピネル型構造の $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($1.05 \leq x \leq 1.2$) または $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($1.0 \leq x \leq 1.2$, $0.4 \leq y < 0.6$) 焼結体で形成するとともに、前記負極をスピネル型構造の $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($1.25 \leq x \leq 1.40$) または $\text{Li}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($1.25 \leq x \leq 1.40$) 焼結体で形成したことを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、各請求項に係る発明の実施形態を説明する。図1は請求項1および請求項2に係る発明の全固体リチウム二次電池の構成例を示す断面図であり、1は正極缶、2は正極集電層、3は正極、4は絶縁部、5は固体電解質、6は負極、7は負極集電層、8は負極缶である。正極缶1と負極缶8と絶縁部4とで外装パッケージが構成される。

【0015】固体電解質5には、 Li_2MnO_3 または Li_2TiO_3 または $\alpha\text{-LiAlO}_2$ を用いる。この固体電解質は岩塩型の層状構造を有する。

【0016】固体電解質5を作製するには、(1) 固体電解質粉体、または固体電解質を構成する原料として LiOH 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2CO_3 などのリチウム化合物と、 MnO 、 MnO_2 、 MnOOH などのマンガン化合物、または TiO_2 などのチタン化合物、または Al_2O_3 などのアルミニウム化合物と、成形助剤とを溶解させた水または有機溶剤に分散させてスラリーを調整し、このスラリーをテープ成形して乾燥した後に裁断して焼結する方法、あるいは、(2) 固体電解質または固体電解質を構成する原料を直接あるいは成形助剤を加えて造粒して金型に投入してプレス機で加圧成形した後に焼結する方法などが用いられる。

【0017】ここで使用可能な成形助剤としては、例えばポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ジアセチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリブチラールなどの1種もしくは2種以上の混合物が挙げられる。

【0018】正極3には、スピネル型構造の $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($1.05 \leq x \leq 1.2$) または $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($1.0 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.4 \leq y < 0.6$) から成る活物質を用いる。

【0019】ここで、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($1.05 \leq x \leq 1.2$) の x が1.05より小さいと充放電時の膨脹収縮を抑える効果が十分でなく、また x が1.2より大きいと充放電容量の低下が顕著であるため、正極に用いる利点が損なわれる。

【0020】また、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($1.0 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.4 \leq y < 0.6$) はより高電位の正極材料であるが、この y が0.4より小さいと $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($1.05 \leq x \leq 1.2$) に比較して十分な高電位が得られず、また y が0.6以上になると Ni が固溶しきらず、不純物相を生成するので好ましくない。

【0021】負極6には、スピネル型構造の $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($1.25 \leq x \leq 1.40$) または $\text{Li}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($1.25 \leq x \leq 1.40$) から成る活物質を用いる。ここで $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($1.25 \leq x \leq 1.40$) または $\text{Li}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($1.25 \leq x \leq 1.40$) の x が1.25より小さいと、充放電時の膨脹収縮を抑える効果が充分でなく、また x が1.4より大きいとリチウムが固溶しきらず、不純物相を生成するので好ましくない。

【0022】正極3および負極6を作製するには、

(1) 活物質、固体電解質または固体電解質を構成する原料、導電剤、および成形助剤とを溶解させた水または有機溶剤に分散させてスラリーを調整し、このスラリーをテープ成形して乾燥した後に裁断して焼結する方法、

あるいは(2) 活物質、固体電解質または固体電解質を構成する原料、および導電剤とを直接あるいは成形助剤を加えて造粒して金型に投入してプレス機で加圧成形した後に焼結する方法などが用いられる。

【0023】ここで使用可能な成形助剤としては、例えばポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ジアセチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリブチラールなどの1種もしくは2種以上の混合物が挙げられる。

【0024】正極3および負極6に添加される導電剤としては WO_3 などがある。

【0025】固体電解質5、正極3、および負極6の焼結条件は、500℃から900℃で30分から30時間の範囲内で、活物質または固体電解質の組成、活物質または固体電解質の合成条件、あるいは焼結体のサイズに応じて適宜選択される。

【0026】正極集電層2および負極集電層7は、正極缶1と正極3、あるいは負極缶8と負極6との接触と集電のために配置され、例えば金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、導電性カーボンなどの導電性粒子を含んだ導電性接着剤からなる。

【0027】正極缶1および負極缶8は、大気中の水分による充放電反応の阻害を防ぐため、および正極3と負極6の端子として用いるために配置され、例えばアルミニウム、銅、ニッケル、ステンレススチール、チタンなどの金属の薄板が用いられる。

【0028】絶縁部4は、正極3と負極6との内部短絡を防ぐために配置され、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミドなどの高分子が用いられる。

【0029】正極缶1、絶縁部4、および負極缶8とで外装パッケージが構成される。

【0030】

【実施例1】正極活物質として $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ を90wt%、固体電解質として Li_2MnO_3 を3wt%、導電剤として WO_3 を7wt%含んだ正極成形体と、固体電解質として Li_2MnO_3 を100wt%含んだ固体電解質成形体と、負極活物質として $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ を90wt%、固体電解質として Li_2MnO_3 を3wt%、導電剤として WO_3 を7wt%含んだ負極成形体を積層して、750℃で20時間処理することにより全固体リチウム二次電池素子を作製した。

【0031】作製した全固体リチウム二次電池素子のサイズはφ10mm、厚さは正極が100μm、固体電解質が10μm、負極が100μmであった。

【0032】

【実施例2】正極活物質として $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を90wt%、固体電解質として Li_2MnO_3 を3wt%、導電剤として WO_3 を7wt%含んだ正極成形体と、固体電解質として Li_2MnO_3 を100wt%含んだ固体電解質成形体と、負極活物質として $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ を90wt%、固体電解質として Li_2MnO_3 を3wt%、導電剤として WO_3 を7wt%含んだ負極成形体を積層して、750℃で20時間処理することにより全固体リチウム二次電池素子を作製した。

$\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ を90wt%、固体電解質として Li_2TiO_3 を3wt%、導電剤として WO_3 を7wt% 含んだ負極成形体を積層して、750℃で20時間処理することにより全固体リチウム二次電池素子を作製した。

【0033】作製した全固体リチウム二次電池素子のサイズはφ10mm、厚さは正極が100μm、固体電解質が10μm、負極が100μmであった。

【0034】(何がどのような層状構造になっている?)

【0035】

【実施例3】正極活物質として $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ を90wt%、固体電解質として Li_2MnO_3 を3wt%、導電剤として WO_3 を7wt% 含んだ正極成形体と、固体電解質として Li_2TiO_3 を100wt% 含んだ固体電解質成形体と、負極活物質として $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ を90wt%、固体電解質として Li_2MnO_3 を3wt%、導電剤として WO_3 を7wt% 含んだ負極成形体を積層して、750℃で20時間処理することにより全固体リチウム二次電池素子を作製した。

【0036】作製した全固体リチウム二次電池素子のサイズはφ10mm、厚さは正極が100μm、固体電解質が10μm、負極が100μmであった。

【0037】

【実施例4】正極活物質として $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を90wt%、固体電解質として Li_2MnO_3 を3wt%、導電剤として WO_3 を7wt% 含んだ正極成形体と、固体電解質として $\gamma\text{-LiAlO}_2$ を100wt% 含んだ固体電解質成形体と、負極活物質として $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ を90wt%、固体電解質として

Li_2TiO_3 を3wt%、導電剤として WO_3 を7wt% 含んだ含んだ負極成形体を積層して、750℃で20時間処理することにより全固体リチウム二次電池素子を作製した。

【0038】作製した全固体リチウム二次電池素子のサイズはφ10mm、厚さは正極が100μm、固体電解質が10μm、負極が100μmであった。

【0039】

【比較例1】正極活物質として LiMn_2O_4 を93wt%、導電剤として WO_3 を7wt% 含んだ正極焼結体の表面に LiOH と MnO_2 を塗布し、空気中にて375℃で8時間熱処理して、厚さ10μmの Li_2MnO_3 固体電解質層を形成した。固体電解質層の上に金属リチウム負極を貼りつけて、全固体リチウム二次電池を作製した。

【0040】作製した全固体リチウム二次電池素子のサイズはφ10mm、厚さは正極が100μm、固体電解質が10μm、負極が100μmであった。

【0041】実施例1～4、比較例1の正負極活物質、固体電解質の構成について表1にまとめて示す。

【0042】各々の素子をアルゴン中にて、外径12mm、内径11mm、高さ230μmのポリエチレンリング中にはめ込み、二枚のアルミニウム薄板に挟んで熱圧着することで全固体リチウム二次電池を作製した。

【0043】作製した全固体リチウム二次電池について100μA/cm²の電流密度で充放電容量を測定した。その結果を表2に示す。

【0044】

【表1】

試料	正極活物質	負極活物質	固体電解質		
			正極中	中間	負極中
実施例1	4VLM	3VLM	L2M	L2M	L2M
実施例2	LNМ	LT	L2M	L2M	L2T
実施例3	4VLM	3VLM	L2M	L2T	L2M
実施例4	LNМ	LT	L2M	LA	L2T
比較例1	LM'	LM'	— — —	L2M	— — —

ここで 4VLM: $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$

3VLM: $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$

LNМ: $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

LT: $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$

LM': LiMn_2O_4

L2M: Li_2MnO_3

L2T: Li_2TiO_3

LA: $\gamma\text{-LiAlO}_2$

【0045】

【表2】

試料	充放電電圧範囲 (V)	放電容量 (mAh/g) …正極基準	100 サイクル後の 容量保持率 (%)
実施例 1	0.0 ~ 2.0	75	89.0
実施例 2	2.5 ~ 4.5	76	91.5
実施例 3	0.0 ~ 2.0	81	90.1
実施例 4	2.5 ~ 4.5	85	92.9
比較例 1	3.0 ~ 4.3	69	65.0

【0046】表2からわかる通り、固体電解質に Li_2MnO_3 焼結体を、正極に充放電による膨脹収縮の小さい $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ を、負極に充放電による膨脹収縮の小さい $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ を用いた実施例1、および固体電解質に Li_2MnO_3 焼結体を、正極に充放電による膨脹収縮の小さい $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を、負極に充放電による膨脹収縮のない $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ を用いた実施例2は、正極である LiMn_2O_4 焼結体表面に固体電解質 Li_2MnO_3 を形成した比較例1より100サイクル後の容量保持率が向上した。

【0047】実施例1および実施例2は充放電測定終了後のサンプルに異常はなかったが、比較例1では脆くなっており、正極および固体電解質が崩れて発生したと思われる粉も確認された。

【0048】したがって、比較例1では抑えられていない固体電解質中のリチウムイオン拡散に伴う残留応力と充放電時の膨脹収縮が、実施例1および実施例2では抑制され、そのため固体電解質粒子同士の界面および電極と固体電解質との界面における接触が失われず、容量劣化も抑えられたと推測される。

【0049】さらに、実施例1と同じ正負極の組み合わせに、固体電解質として Li_2TiO_3 焼結体を用いた実施例3は、実施例1と同等以上の効果が見られた。

【0050】さらに、実施例2と同じ正負極の組み合わせに、固体電解質として $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 焼結体を用いた実施例3は、実施例2と同等以上の効果が見られた。

【0051】

【発明の効果】以上のように、請求項1に係る全固体リチウム二次電池によれば、固体電解質を Li_2Mn

O_3 、 Li_2TiO_3 、または $\alpha\text{-LiAlO}_2$ のうち少なくとも1種類の岩塩型の層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を含む焼結体で形成したことから、固体電解質中に粒界が存在することになり、固体電解質粒子中のリチウムイオン拡散に伴う残留応力が緩和され、長期にわたって内部抵抗の劣化が無く、したがって容量劣化の少ない電池を提供することができる。

【0052】また、請求項2に係る全固体リチウム二次電池によれば、正極をスピネル型構造の $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($1.05 \leq x \leq 1.2$) または $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($1.0 \leq x \leq 1.2$, $0.4 \leq y < 0.6$) 焼結体で形成するとともに、負極をスピネル型構造の $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($1.25 \leq x \leq 1.40$) または $\text{Li}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($1.25 \leq x \leq 1.40$) 焼結体で形成したことから、これら活物質の充放電時の膨脹収縮が全くないかあるいはほとんど問題にならない程度に小さいため、電極と固体電解質との界面の接触が損なわれることなく、長期にわたって内部抵抗の劣化が無く、したがって容量劣化の少ない電池を提供することができる。

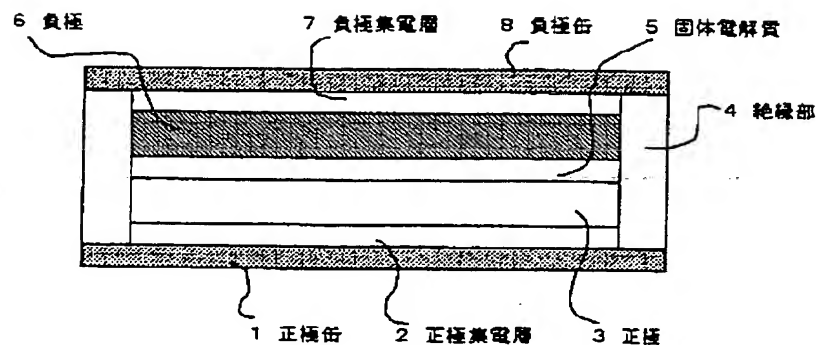
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明におけるコイン型全固体リチウム二次電池の構成例を示す断面図である。

【符号の説明】

1……正極缶（外装パッケージ）、2……正極集電層、3……正極、4……絶縁部（外装パッケージ）、5……固体電解質、6……負極、7……負極集電層、8……負極缶（外装パッケージ）

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成11年9月3日(1999.9.3)

【補正対象項目名】0034

【手続補正1】

【補正方法】削除

【補正対象書類名】明細書

フロントページの続き

(72)発明者 三島 洋光

京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京
セラ株式会社中央研究所内

(72)発明者 馬込 伸二

京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京
セラ株式会社中央研究所内

(72)発明者 大崎 誠

京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京
セラ株式会社中央研究所内

(72)発明者 樋口 永

京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京
セラ株式会社中央研究所内

Fターム(参考) 5H003 AA00 BB05 BC05 BC06 BD00

5H014 AA01 AA06 EE10 HH00

5H029 AJ00 AJ14 AK03 AL03 AM12

BJ03 BJ04 DJ17 HJ02 HJ13